



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 677 538 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 95105347.9

⑤① Int. Cl.⁸: C08F 214/26, C09D 5/26

⑳ Anmeldetag: 08.04.95

③③ Priorität: 14.04.94 DE 4412789

⑦① Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.10.95 Patentblatt 95/42

D-65926 Frankfurt am Main (DE)

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

⑦② Erfinder: Mayer, Ludwig, Dr.
Steigerwaldstrasse 9
D-84489 Burghausen (DE)
Erfinder: Hirsch, Bernhard
Kastanienweg 2
D-84508 Burgkirchen (DE)
Erfinder: Stamprech, Peter
Putzenlehnerstrasse 14
D-84508 Burgkirchen (DE)

⑤④ Copolymere aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und Ethylen.

⑤⑦ Copolymere aus 45 bis 55 Mol-% Einheiten des Tetrafluorethylens, 10 bis 20 Mol-% Einheiten des Hexafluorpropylens und 25 bis 40 Mol-% Einheiten des Ethylens und einem Schmelzpunkt von etwa 140 bis etwa 170 °C können aus der Schmelze verarbeitet werden. Sie eignen sich als Überzüge für temperaturempfindliche Substrate.

EP 0 677 538 A1

Die Erfindung betrifft Copolymere mit einem Gehalt an 45 bis 55 Mol-% Einheiten des Tetrafluorethylens (TFE), 10 bis 20 Mol-% Einheiten des Hexafluorpropylens (HFP) und 25 bis 40 Mol-% Einheiten des Ethylens (ET) und einem Schmelzpunkt im Bereich von etwa 140 bis etwa 170 °C. Ein Gehalt an weiteren, mit den genannten Monomeren verträglichen Comonomeren in untergeordneten Mengen ist hierbei nicht ausgeschlossen.

Bevorzugte Copolymere enthalten 48 bis 55 Mol-% TFE, 11 bis 18 Mol-% HFP und 27 bis 39 Mol-%, insbesondere 29 bis 38 Mol-%, ET.

Bezogen auf das Gewicht enthalten die erfindungsgemäßen Copolymeren etwa 53 bis 69 % TFE, etwa 18 bis 36 % HFP und etwa 7 bis 15 % ET.

Die erfindungsgemäßen Polymeren zeichnen sich durch ihren relativ niedrigen Schmelzpunkt aus. Sie eignen sich deshalb zur Verarbeitung aus der Schmelze mit Substraten, die keine höhere Temperaturbelastung vertragen, wie Fasermaterialien oder temperaturempfindliche Kunststoffe.

Terpolymere aus TFE, HFP und ET sind seit langem bekannt: In der US-A 3 817 951 sind Terpolymere der Zusammensetzung (in Molprozent) 40 bis 60 % ET, 20 bis 30 % TFE und 10 bis 30 % HFP beschrieben. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die vorteilhaften Eigenschaften dieser Terpolymere nur innerhalb dieses kritischen engen Bereichs der genannten Proportionen gegeben seien. Entsprechend dem niedrigen TFE-Gehalt enthalten die in den Beispielen genannten Terpolymeren 46 beziehungsweise 50 Mol-% ET.

Die US-A 4 338 237 betrifft ein Verfahren zur Herstellung stabiler wäßriger kolloidaler Dispersionen von Copolymeren, unter anderem auch Terpolymeren aus TFE, HFP und ET. Der Gehalt an TFE beträgt 30 bis 60 Mol-%, der an HFP 0 bis 15 Mol-% und der an ET 40 bis 60 Mol-%. Die in den Beispielen genannten Terpolymeren aus diesen Monomeren enthalten 4,5 beziehungsweise 4,7 Mol-% HFP und entsprechend 46,5 beziehungsweise 46,8 Mol-% ET. Die konzentrierten Dispersionen sind zur Imprägnierung oder Beschichtung von Fasermaterialien und Oberflächen geeignet und die koagulierten Dispersionen können zu Schmelzgranulat aufgearbeitet werden. In dieser Form können dann die Copolymeren aus der Schmelze verarbeitet werden.

Aus der EP-B 92 675 sind Umhüllungsmaterialien für optische Fasern bekannt, wobei ein Copolymer von 30 bis 60 Mol-% Ethylen, 20 bis 69 Mol-% TFE oder Chlortrifluorethylen und 1 bis 30 Mol-% eines weiteren Olefins, das HFP sein kann, Verwendung findet. Das Beispiel 1 betrifft ein Terpolymer aus 55 Mol-% ET, 25 Mol-% TFE und 20 Mol-% HFP; das Vergleichsbeispiel 3 betrifft ein Terpolymer aus 70 Mol-% ET, 23 Mol-% TFE und 7 Mol-% HFP.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wie es auch in den vorstehend genannten Druckschriften beschrieben ist. Bevorzugt erfolgt die Copolymerisation im wäßrigen Medium, gegebenenfalls mit einem niedermolekularen Kohlenwasserstoff als Kettenübertragungsmittel, und einem Redoxsystem als Starter.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren weisen eine hohe Beständigkeit gegenüber aggressiven Medien auf. In Verbindung mit dem relativ niedrigen Schmelzpunkt eignen sie sich deshalb zur Beschichtung oder Auskleidung von Formkörpern, die keine hohe Temperaturbelastung vertragen. Man kann hierfür beispielsweise die Copolymeren zunächst zu einer Folie verarbeiten, die dann mit dem Substrat verschweißt wird, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines geeigneten Binders.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, wenn keine anderen Angaben gemacht sind.

Beispiel 1

In einem innen emaillierten Polymerisationsreaktor mit einem Gesamtvolumen von 195 l, versehen mit einem Impellerrührer, werden 120 l entsalztes Wasser eingefüllt und darin 500 g Ammoniumperfluorooctanoat (in Form von 1667 g einer 30%igen Lösung in Wasser, Handelsprodukt der Firma 3M), 242 g Diammoniumoxalat-Monohydrat und 69 g Oxalsäure-Monohydrat aufgelöst. Nach Abdichten des Reaktors wird zunächst fünfmal mit Stickstoff und anschließend einmal mit 1 bar TFE gespült.

Nach Entspannen und Aufheizen auf 43 °C werden über eine Leitung 10 g n-Pentan und 9 kg HFP unter mäßigem Rühren eingepumpt. Die Rührung wird dann auf 210 Upm erhöht und dem Reaktor über die Gasphase 2,05 kg TFE und 133 g ET zugeführt, so daß ein Gesamtdruck von 17 bar erreicht wird.

Danach wird die Polymerisation durch Einpumpen einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat in 250 ml Wasser gestartet und durch kontinuierliche Zufuhr von 14 g Kaliumpermanganat - gelöst in 0,7 l Wasser - pro Stunde aufrechterhalten. Der Gesamtmonomerdruck von 17 bar wird automatisch durch kontinuierliche Zusp eisung eines Gemisches im molaren Verhältnis von TFE : ET : HFP = 2,3 : 1,7 : 1 beibehalten.

Die Reaktion wird bei einem Copolymer-Feststoffgehalt, bezogen auf eingesetztes wäßriges Reaktionsmedium, von etwa 21 % durch Entspannen des Monomergemisches abgebrochen.

Nun wird die Dispersion durch den schnell laufenden Rührer koaguliert. Der ausgefällte Copolymerisat-Feststoff wird von der Flotte abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen, unter Stickstoffatmosphäre 15 Stunden bei 110 °C getrocknet und anschließend schmelzgranuliert.

Die Polymerzusammensetzung und weitere charakteristische Daten sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Beispiele 2 bis 5

Die Beispiele 2 bis 5 werden analog Beispiel 1 durchgeführt. Änderungen, zum Beispiel der Comonomerendosierung, sind ebenso wie die Polymereigenschaften in der nachstehenden Tabelle erfaßt.

Tabelle

Beispiel-Nr.	1	2	3	4	5
Polymerisationstemperatur [°C]	43,0	41,0	45,0	49,0	42,0
TFE:	Gesamtmenge [kg]	20,35	15,68	15,33	13,40
	davon vorgelegt [kg]	2,05	2,18	1,83	1,27
	davon nachdosiert [kg]	18,30	13,50	13,50	12,13
HFP:	Gesamtmenge [kg]	20,88	16,33	18,20	19,07
	davon vorgelegt [kg]	9,00	8,61	9,50	10,50
	davon nachdosiert [kg]	11,88	7,72	8,70	8,57
ET:	Gesamtmenge [kg]	3,82	2,85	2,24	1,84
	davon vorgelegt [kg]	0,133	0,149	0,087	0,070
	davon nachdosiert [kg]	3,69	2,70	2,16	1,77
n-Pentan [g]	10,00	15,00	---	---	20,00
KMnO ₄ [g]	66,00	50,00	51,00	75,00	66,00
Polymerisationsdauer [h]	5,00	3,30	2,80	4,20	5,00
Polymerisatfeststoffgehalt [%]	20,50	15,10	15,30	15,40	20,10
MFI 5 kg/297 °C [g/10 min]	7	21	0,6	17,8	57,0
Fp nach DSC [°C]	155	169	152	140	159
Fluor-Gehalt [%]	65,9	65,9	68,2	68,8	65,9
Produktzusammensetzung: (NMR)	TFE [Mol-%]	48,73	50,57	54,05	52,49
	HFP [Mol-%]	13,51	11,94	14,80	17,87
	ET [Mol-%]	37,76	37,49	31,15	29,64
MFI: Melt Flow Index bei 297 °C und 5 kg Last entsprechend DIN 53 735/ASTM D 3159.					

Patentansprüche

- Copolymer mit einem Gehalt an 45 bis 55 Mol-% Einheiten des Tetrafluorethylens, 10 bis 20 Mol-% Einheiten des Hexafluorpropylens und 25 bis 40 Mol-% Einheiten des Ethylens und einem Schmelzpunkt im Bereich von etwa 140 bis etwa 170 °C.
- Copolymer nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 48 bis 55 Mol-% Einheiten des Tetrafluorethylens, 11 bis 18 Mol-% Einheiten des Hexafluorpropylens und 27 bis 39 Mol-% Einheiten des Ethylens.

3. Copolymer nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 29 bis 38 Mol-% Einheiten des Ethylens.
- 5 4. Verwendung der Copolymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Ausrüstung von temperaturempfindlichen Substraten.
5. Verwendung der Copolymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung einer Folie.
- 10 6. Substrat, überzogen mit einem Copolymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3.
7. Folie, bestehend im wesentlichen aus einem Copolymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 5347

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 197 490 (HOECHST AG) * Anspruch 1; Beispiel 5 *	1	C08F214/26 C09D5/26
A	CHIMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 8, 25. August 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 60326j, Seite 78; Spalte 2; * Zusammenfassung * & IT-A-875 765 (MONTECATINI EDISON S.P.A.)	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 1. Juni 1995	Prüfer Glikman, J-F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : schriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1501 (01/91) (P04.001)

Abstract

Copolymers of tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene and ethylene

Copolymers, containing from 45 to 55 mol % of units of tetrafluoroethylene, from 10 to 20 mol % of units of hexafluoropropylene and from 25 to 40 mol % of units of ethylene and having a melting point of from about 140 to about 170°C can be processed from the melt. They are suitable as coatings for temperature-sensitive substrates.

Copolymers of tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene and ethylene

Description

5 The invention relates to copolymers containing from 45 to 55 mol % of units of tetrafluoroethylene (TFE), from 10 to 20 mol % of units of hexafluoropropylene (HFP) and from 25 to 40 mol % of units of ethylene (ET) and having a melting point in the range from about 140 to about 170°C. The presence of subordinate amounts of further
10 comonomers compatible with the specified monomers is not excluded.

Preferred copolymers contain from 48 to 55 mol % of TFE, from 11 to 18 mol % of HFP and from 27 to 39 mol %, in particular from 29 to 38 mol %, of ET.

15 On a weight basis, the copolymers of the invention contain from about 53 to 69 % of TFE, from about 18 to 36 % of HFP and from about 7 to 15 % of ET.

The polymers of the invention are distinguished by their relatively low melting point. They are therefore suitable
20 for processing from the melt together with substrates which cannot withstand relatively high temperatures, such as fiber material or temperature-sensitive plastics.

Terpolymers of TFE, HFP and ET have been known for a long time: US-A 3 817 951 describes terpolymers composed of,
25 (in mol percent) from 40 to 60 % of ET, from 20 to 30 % of TFE and from 10 to 30 % of HFP. Reference is expressly made to the fact that the advantageous properties of these terpolymers are achieved only within this critical narrow range of the specified proportions. Corresponding
30 to the low TFE content, the terpolymers mentioned in the examples contain 46 or 50 mol % of ET.

US-A 4 338 237 relates to a process for preparing stable aqueous colloidal dispersions of copolymers, including terpolymers of TFE, HFP and ET. The TFE content is from 30 to 60 mol %, the HFP content is from 0 to 15 mol % and the ET content is from 40 to 60 mol %. The terpolymers of these monomers mentioned in the examples contain 4.5 or 4.7 mol % of HFP and correspondingly 46.5 or 46.8 mol % of ET. The concentrated dispersions are suitable for impregnating or coating fiber materials and surfaces and the coagulated dispersions can be worked up to give melt granules. In this form, the copolymers can then be processed from the melt.

EP-B 92 675 discloses sheathing materials for optical fibers, with a copolymer containing from 30 to 60 mol % of ethylene, from 20 to 69 mol % of TFE or chlorotri-fluoroethylene and from 1 to 30 % of a further olefin, which can be HFP, being used. The Example 1 relates to a terpolymer containing 55 mol % of ET, 25 mol % of TFE and 20 mol % of HFP; the Comparative Example 3 relates to a terpolymer containing 70 mol % of ET, 23 mol % of TFE and 7 mol % of HFP.

The preparation of the copolymers of the invention can be carried out in a manner known per se, as is also described in the abovementioned documents. The copolymerization is preferably carried out in aqueous medium, if desired using a low-molecular-weight hydrocarbon as chain transfer agent, and a redox system as initiator.

The copolymers of the invention have a high resistance to aggressive media. In conjunction with the relatively low melting point they are therefore suitable for coating or lining shaped articles which cannot withstand high temperatures. For this purpose, for example, the copolymers can be first processed into a film which is then welded to the substrate, if desired with the aid of a suitable binder.

The invention is illustrated in the following examples. Percentages are by weight, unless otherwise indicated.

Example 1

5 An internally enamelled polymerization reactor having a total volume of 195 l, provided with an impeller stirrer, is charged with 120 l of deionized water, and 500 g of ammonium perfluorooctanoate (in the form of 1667 g of a 30 % strength solution in water, commercial product of the 3M company), 242 g of diammonium oxalate monohydrate
10 and 69 g of oxalic acid monohydrate are dissolved therein. After sealing the reactor, it is first flushed five times with nitrogen and subsequently once with 1 bar of TFE.

15 After depressurization and heating to 43°C, 10 g of n-pentane and 9 kg of HFP are pumped in via a line under moderate stirring. The stirring is then increased to 210 rpm and 2.05 kg of TFE and 133 g of ET are fed into the reactor via the gas phase, so that a total pressure of 17 bar is achieved.

20 The polymerization is then initiated by pumping in a solution of 5 g of potassium permanganate in 250 ml of water and maintained by continuously feeding in 14 g of potassium permanganate, dissolved in 0.7 l of water, per hour. The total monomer pressure of 17 bar is automatically maintained by continuous feeding in of a mixture
25 having a molar ratio of TFE : ET : HFP = 2.3 : 1.7 : 1.

The reaction is stopped at a copolymer solids content, based on aqueous reaction medium used, of about 21 % by venting of the monomer mixture.

30 The dispersion is then coagulated by means of the rapidly running stirrer. The precipitated copolymer solid is separated off from the liquor, washed a number of times with water, dried in a nitrogen atmosphere for 15 hours

at 110°C and subsequently melt granulated.

The polymer composition and further characteristic data are summarized in the table below.

Examples 2 to 5

- 5 The Examples 2 to 5 are carried out using a similar method to Example 1. Alterations, for example to the metering in of comonomer, are given together with the polymer properties in the table below.

Table

Example No.	1	2	3	4	5
Polymerisation temperature (°C)	43.0	42.0	45.0	49.0	42.0
TFE: Total amount (kg)	20.35	15.68	15.33	13.40	20.40
of this, initially charged (kg)	2.05	2.13	1.33	1.27	2.10
of this, subsequently metered in (kg)	18.30	13.50	13.50	12.13	18.30
HFP: Total amount (kg)	20.98	15.33	19.20	19.07	20.98
of this, initially charged (kg)	9.00	3.61	9.50	10.50	9.20
of this, subsequently metered in (kg)	11.98	7.72	9.70	8.57	11.98
ET: Total amount (kg)	3.32	2.85	2.24	1.34	3.79
of this, initially charged (kg)	0.13	0.149	0.087	0.070	0.113
of this, subsequently metered in (kg)	3.19	2.70	2.15	1.27	3.66
n-pentane (g)	10.00	15.00	---	---	20.00
KMnO ₄ (g)	66.00	50.00	51.00	75.00	66.00
Polymerisation time (h)	5.00	3.30	2.30	4.20	5.00
Polymer solids content (%)	20.50	15.10	15.30	15.40	20.10
MFI 5 kg/297°C (g/10 min)	7	21	0.6	17.3	57.0
Mp by DSC (°C)	155	169	182	140	159
Fluorine content (%)	65.9	65.3	63.2	65.3	65.9
Product composition :					
TFE (mol-%)	43.73	50.57	54.05	52.49	49.44
HFP (mol-%)	13.51	11.94	14.30	17.37	12.91
ET (mol-%)	37.76	37.43	31.15	29.64	37.66

MFI: Melt flow index at 297°C and 5 kg load, in accordance with DIN 53 735/ASTM D 3159.

Claims

1. A copolymer containing from 45 to 55 mol % of units of tetrafluoroethylene, from 10 to 20 mol % of units of hexafluoropropylene and from 25 to 40 mol % of units of ethylene and having a melting point in the range from about 140 to about 170°C.
5
2. A copolymer as claimed in claim 1, containing from 48 to 55 mol % of units of tetrafluoroethylene, from 11 to 18 mol % of units of hexafluoropropylene and from 27 to 39 mol % of units of ethylene.
10
3. A copolymer as claimed in claim 2, containing from 29 to 38 mol % of units of ethylene.
4. Use of a copolymer as claimed in one or more of claims 1 to 3 for coating temperature-sensitive substrates.
15
5. Use of a copolymer as claimed in one or more of claims 1 to 3 for producing a film.
6. A substrate coated with a copolymer as claimed in one or more of claims 1 to 3.
- 20 7. A film consisting essentially of a copolymer as claimed in one or more of claims 1 to 3.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.